BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DER

Diphenylbasen, Diphenole

und

Diphenylbenzole.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG,

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

HERMANN SCHMIDT

AUS HANNOVER.

HANNOVER.

DRUCK VON WILH. RIEMSCHNEIDER.

1879.

52

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Fittig auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Schultz ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern den wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552714_0172

BEITRÄGE

zur

Kenntniss der Diphenylbasen, Diphenole

und

Diphenylbenzole.

Nach der Entdeckung des Diphenyls im Jahre 1861 durch Fittig,[1] welcher dasselbe durch Behandeln von Brombenzol mit Natrium erhielt, sind verschiedene Bildungsweisen dieses Kohlenwasserstoffs bekannt geworden, unter denen vor Allem die von Berthelot[2] gefundene, zur Darstellung geeignete, hervorzuheben ist. Berthelot studirte im Laufe seiner vielfachen Untersuchungen über die Einwirkung starker Hitze auf organische Substanzen auch das Verhalten des Benzols unter diesen Umständen und fand, dass neben höher siedenden Kohlenwasserstoffen hauptsächlich und reichlich Diphenyl gebildet werde.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. Schultz, der mir die beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes Rohr erhaltenen Producte zur Bearbeitung überliess, war ich im Stande die betreffenden Kohlenwasserstoffe in grösserer Menge darzustellen und einige

[1] Ann. Chem. 121, 364.

[2] Ann. chim. phys. IV. Sér. 9 (1866) 453 und IV. Ser. 12 (1867) 185. Ann. Chem. 142, 251.

Derivate derselben zu studiren. Was zunächst die Untersuchung der Derivate des *Diphenyls* betrifft, so waren für dieselbe folgende Gesichtspunkte massgebend.

O. Döbner[1] hatte beobachtet, dass bei der Destillation von *diphenyldisulfosaurem Kalium* mit Cyankalium ein Nitril entsteht, welches beim Behandeln mit Kalilauge in diejenige Diphenyldicarbonsäure

$$\begin{array}{l} C^6H^4—CO.OH \\ | \\ C^6H^4—CO.OH \end{array}$$

übergeht, welche auch durch Oxydation des Diparaditolyls entsteht. Es ist hieraus zu schliessen, dass die beiden SO^3H-Gruppen in der Diphenyldisulfosäure auf beide Benzolkerne vertheilt sind und die Parastellung einnehmen.

Nun erhielt aber Döbner ferner beim Schmelzen desselben diphenyldisulfosauren Kaliums mit Aetzkali ein *Diphenol*, welches ihm verschieden von dem aus Benzidin, das der Theorie nach hätte entstehen sollen, zu sein schien. Dieses Diphenol lieferte nun nach seinen Beobachtungen mit Fünffachchlorphosphor nicht das bei 148° schmelzende *Diparachlordiphenyl*, sondern ein anderes, von ihm als Dichlorsubstitutionsproduct des Diphenyls angenommenes, bei 179° schmelzendes Product, das bei der Oxydation in *Parametadichlorbenzoësäure* überging.

Döbner schliesst hieraus einestheils, dass diesem bei 179° schmelzenden Chlorderivat die Constitution

$$\begin{array}{l} C^6H^3(Cl)^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

[1] Berl. Ber. IX, 129.

und dem mit ihm in Beziehung stehenden Diphenol die Constitution

$$\begin{matrix} C^6H^3(OH)^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

zukommen müsse, anderntheils, dass beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat, oder bei der Destillation mit Cyankalium, eine molekulare Umlagerung, eine Wanderung einer Atomgruppe in den andern Benzolkern, stattfinden müsse. Wie weit es mir gelungen ist, das Irrthümliche dieser von Döbner vertretenen Ansicht nachzuweisen, soll im Laufe der Arbeit gezeigt werden.

Da ich nun ferner zum Vergleich mit dem aus *Diphenyldisulfosäure* erhaltenen *Diphenol* das aus *Benzidin* darstellen musste, und es ausserdem eine aus *Hydrazobenzol* neben Benzidin entstehende *neue Diphenylbase* zu untersuchen und mit Benzidin zu vergleichen galt, so habe ich Gelegenheit genommen die bisherigen Methoden der Darstellung des Hydrazobenzols resp. Azo- und Azoxybenzols einer Prüfung zu unterwerfen.

Diese eben erwähnte *neue Diphenylbase* erwies sich als ein Isomeres des Benzidins. Sie lieferte beim Behandeln mit salpetriger Säure ein anderes Diphenol als das Benzidin, welches jedoch auffallend in seinen Eigenschaften mit dem von E. Lincke aus *phenolparasulfosaurem Natrium* erhaltenen Körper übereinstimmte.

Ich habe es daher als meine Aufgabe betrachtet, dieses Diphenol nach Lincke's Vorschrift darzustellen, um die vollständige Identität der beiden in Rede stehenden Körper darthun zu können.

Die Untersuchung der höher als Diphenyl siedenden, in dem oben angeführten Rohmaterial enthaltenen, Kohlenwasserstoffe wurde hauptsächlich aus dem Grunde unternommen, um festzustellen, ob die Anwesenheit des von Berthelot noch immer darin angenommenen *Chrysens* sich nachweisen liesse. Es ist deshalb namentlich auf die Trennung und Isolirung der Kohlenwasserstoffe grosse Sorgfalt verwendet worden. Durch neue Analysen, Dampfdichtebestimmungen und Darstellung von Derivaten sollte die Anwesenheit von *Diphenylbenzol* und *Isodiphenylbenzol* von Neuem dargethan werden. Einen schon früher bemerkten, neben den genannten Kohlenwasserstoffen auftretenden, bei 196° schmelzenden Kohlenwasserstoff konnte auch ich in geringer Menge isoliren.

Naturgemäss zerfällt nun meine Arbeit in drei Theile, die in folgender Reihenfolge abgehandelt werden sollen.

I. Ueber Benzidin und δ-Diamidodiphenyl.
II. Ueber γ- und δ-Diphenol.
III. Ueber Diphenylbenzole.

I.

Ueber Benzidin und δ-Diamidodiphenyl.

Zinin[1] erhielt im Jahre 1845 beim Behandeln von *Azobenzol* mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Zusatz von Schwefelsäure das Sulfat einer Base, die er für das directe Reductionsproduct des Azobenzols hielt und als *Benzidin* bezeichnete. 18 Jahre später zeigte dann A. W. Hofmann,[2] dass der Bildung dieser Base zuerst die eines Zwischenproductes, *Hydrazobenzol*, vorangeht, welches zwei Atome Wasserstoff mehr als das Azobenzol enthält und unter dem Einfluss von Mineralsäuren eine molekulare Umlagerung durch Uebergang in das isomere Benzidin erfährt. Endlich entdeckte G. Schultz[3] 1878, dass bei dieser Reaction noch eine andere Base gebildet wird, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich vom Benzidin unterscheidet.

Da ich zu den unten folgenden Untersuchungen grössere Mengen von Benzidin und der neuen isomeren Base, die als *δ-Diamidodiphenyl* bezeichnet worden ist, aus Hydrazobenzol darstellen musste, so habe ich einige Erfahrungen über die Bildung und rationelle Gewinnung der letzteren Substanz, wie über die von Azo- und Azoxybenzol, sammeln können, die ich mir zunächst mitzutheilen erlaube.

[1] J. pr. Chem. 36, 93.

[2] Jahresbericht der Chemie 1863, 424.

[3] Berl. Ber. 11, 217.

Nach Zinin[1] und Laurent u. Gerhardt[2] wird das *Azoxybenzol* durch Reductionsmittel in Hydrazobenzol [resp. bei Gegenwart von Säuren in Benzidin] umgewandelt.

Ich kann diese Beobachtungen zwar auch bestätigen, indem ich das Auftreten kleiner Mengen von Benzidin bei dieser Reaction bemerkt habe; für eine Darstellung ist diese Methode jedoch gänzlich unbrauchbar, da die Hauptmenge des Azoxybenzols sogleich in zwei Moleküle *Anilin* zerfällt.

So lieferten 5 gr. Azoxybenzol mit einer Lösung von Zinnchlorür [aus 10 gr. Zinn] in Alkohol nur $1^1/_2$ gr. Benzidinsulfat (= 21,2 %), hingegen 5 gr. Anilinchlorhydrat [= 72 %]. Ein ähnliches Resultat wurde mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten.

Weit günstiger verlief die Ueberführung des *Azobenzols* in Hydrazobenzol und Zersetzen des letzteren mit Salzsäure, oder die directe Ueberführung des Azobenzols mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung in *Benzidin* und *δ-Diamidodiphenyl*. Letztere Methode, bei der allerdings auch etwas Anilin entsteht, erwies sich als die geeignetste, um grössere Mengen der beiden Basen leicht zu erhalten, und ist deswegen weiter unten ausführlich beschrieben worden.

Darstellung des Azobenzols.

Für das Azobenzol sind eine Reihe von Bildungsweisen bekannt, die auf dem Verhalten des *Nitrobenzols* gegen Reductionsmittel, auf der Zersetzung des Azoxy-

[1] J. pr. Chem. 57, 117; Ann. Chem. 85, 328.

[2] Ann. Chem. 75, 75.

benzols bei der Destillation, oder auf der Oxydation von Anilin beruhen. Ich habe diese Reactionen zum grössten Theil nach den vorhandenen Vorschriften ausgeführt.

Nach der Vorschrift von Alexeyeff[1] erhitzte ich *Nitrobenzol* in Alkohol mit *Zinkstaub* und etwas *Alkali* und erhielt so aus 30 gr. Nitrobenzol, der gleichen Menge Zinkstaub und 5 gr. Kalihydrat 5,9 gr. Azobenzol [= 26,3 %].

Ferner behandelte ich nach Rasenack[2] *Nitrobenzol* [12,3 gr.] in *Aether* [100 gr.] mit *Natriumamalgam* [230 gr. mit 9,2 gr. Natrium], bekam hierbei aber nur 2,1 gr. Azobenzol [= 23 %].

Diese Reactionen sind also wenig geeignet als Darstellungs-Methoden zu dienen.

Nach der von Werigo[3] angegebenen aus *Nitrobenzol* mit *Natriumamalgam* in Alkohol erhält man, wie ich geprüft habe, neben wenig Anilin eine sehr gute Ausbeute an reinem und gleich gut krystallisirendem Azobenzol, aber diese Darstellungsweise ist nur für die Gewinnung kleinerer Mengen brauchbar, da sie sehr viel Natrium erfordert.

Da nun die Oxydation von Anilin nach den bisherigen Erfahrungen[4] nicht viel versprechend erschien,

[1] Zeitschrift f. Chemie 1868, 497.

[2] Berl. Ber. 5, 364.

[3] Ann. Chem. 135, 176.

[4] Neuerdings [J. pr. Chem. N. F. 18, 196] fand allerdings Schmitt, dass bei der Einwirkung von Chlorkalk und Chloroform auf Anilin 1/3 des letzteren in Azobenzol verwandelt wird. Ich habe diese Methode nicht prüfen können.

so bin ich wie auch früher Rasenack[1] zu der alten Methode von Mitscherlich[2] zurückgekehrt, die denn auch mit den von mir gefundenen unten beschriebenen Modificationen befriedigende Resultate lieferte.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein Theil Nitrobenzol in 9 Vol. Alkohol gelöst und mit 1 Theil Aetzkali mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler erwärmt, bis die anfangs heftige Reaction ganz nachgelassen hatte und das Gemisch ruhig siedete. Hierauf wurde der Alkohol und mit ihm unverändertes Nitrobenzol und Anilin abdestillirt und der schwarz gefärbte Rückstand in Wasser gegossen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich hierbei eine mit Anilin und Nitrobenzol durchtränkte Krystallmasse von Azoxybenzol aus, während die schwarz gefärbte wässrige Lösung oxalsaures Kalium und das Kaliumsalz eines schwarzen sauren schon von Mitscherlich, Zinin, Laurent und Gerhard u. A. bemerkten Körpers enthielt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen der Krystallmasse, wurde dieselbe an der Luft getrocknet, zwischen Papier von den letzten Spuren Oel befreit, und in einer Lösung von Alkohol mit wenig rauchender Salpetersäure behandelt. Hierdurch konnte mit Leichtigkeit reines Azoxybenzol vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden. Die Ausbeute betrug meist 40 Procent von dem in Arbeit genommenen Nitrobenzol. Die Menge des erhaltenen Anilins war ziemlich beträchtlich und wurde in einem Falle zu 12 Procent gefunden. Der Rest besteht aus Oxalsäure, aus nicht weiter zu

[1] Loc. cit.

[2] Ann. Chem. 12, 311.

reinigenden harzigen und öligen Substanzen und der oben erwähnten schwarzen Säure, deren Salze in keiner Weise krystallisirt zu erhalten waren und die in ihrem Verhalten sehr an eine von Michler[1] beobachtete und analysirte Substanz erinnert.

Um das *Azoxybenzol* in *Azobenzol* überzuführen, empfiehlt Rasenack[2] das erstere mit Kochsalz zu mengen und der Destillation zu unterwerfen. Ich habe nach seiner Vorschrift gearbeitet, jedoch hierbei die Beobachtung gemacht, dass nur [nach einem Versuche] 23 Procent des Azoxybenzols in Azobenzol verwandelt werden, während 45 Procent unverändert überdestilliren und der Rest in Anilin und dunkle kohlige Zersetzungsproducte übergeht.

Weit geeigneter fand ich es, *Eisenfeile* an Stelle des *Kochsalzes* anzuwenden, weil die Wärme gleichmässiger und ausserdem das Eisen sauerstoffentziehend wirken kann. Bei der Destillation von 60 gr. Azobenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile ging in der That keine Spur von Azoxybenzol unzersetzt über, sondern es entstand glatt Azobenzol [72,5 %] und Anilin neben wenig Verkohlungs-Producten.

Demnach halte ich es am geeignetsten, um Azobenzol darzustellen, zuerst aus *Nitrobenzol Azoxybenzol* zu bereiten und letzteres durch Destillation mit *Eisenfeile* zu zersetzen.

[1] Berl. Ber. VII, 420.

[2] Loc. cit.

Ueber Diacetylhydrazobenzol.

Gelegentlich der Darstellung von Azobenzol habe ich versucht, ob es gelingt die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Hydrazobenzols

$$C^6H^5—N—N—C^6H^5$$
$$\quad\quad\;|\quad\;|$$
$$\quad\quad H\quad H$$

durch Säureradikale zu ersetzen. Es gelang mit leichter Mühe, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein *Diacetylhydrazobenzol* darzustellen. Dasselbe entstand bei mehrstündigem Kochen von Hydrazobenzol mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler und konnte, nach Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren des unlöslich bleibenden Körpers aus Alkohol, gereinigt werden.

Durch eine Analyse wurde die angenommene Formel

$$C^6H^5—N\;-\;N—C^6H^5$$
$$\quad\quad|\quad\quad\;|$$
$$C^2H^3O\;C^2H^3O$$

bestätigt.

0,1961 gr. Substanz gaben 0,5133 gr. CO^2 und 0,1074 gr. H^2O

		Berechnet		Gefunden
C^{16}	=	192	71,64	71,38
H^{16}	=	16	5,97	6,08
N^2	=	28	10,44	——
O^2	=	32	11,94	——
		268	99,99	

Krystallographische Bestimmung:

Krystallsystem rhombisch

$$a : b : c = 0{,}6730 : 1 : 0{,}5612$$

Formen: (110) (011): beide gleich gross; hellgelbe, etwas trübe Krystalle.

	Gemessen	Berechnet
(110) : ($1\bar{1}0$)	67° 14′	
(011) : ($0\bar{1}1$)	58° 36′	
(110) : (011)	74° 30′	74° 17′

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Diese wie die noch folgenden Krystallbestimmungen wurden im mineralogischen Laboratorium meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Groth, durch Herrn Fock ausgeführt, denen ich für ihre Freundlichkeit meinen besten Dank ausspreche.

Eigenschaften des Diacetylhydrazobenzols.

Die Substanz ist schwer in kaltem, etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel nach einiger Zeit in grossen dicken, etwas gelblich gefärbten, bei 105° schmelzenden Krystallen. Von verdünnter Salzsäure wird das Diacetylhydrazobenzol nicht verändert; die wässrige salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk nicht die empfindliche Benzidinreaction [rothbrauner voluminöser Niederschlag]. In conc. Salzsäure ist es löslich, die Lösung wird beim Kochen etwas röthlich und liefert, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Chlorkalk die Benzidinreaction, mit Schwefelsäure Benzidinsulfat und mit Ammoniak einen Niederschlag von Benzidin. Die Verbindung ist in reiner conc. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe löslich; diese Lösung liefert mit Wasser nach einiger Zeit Benzidinsulfat, mit Chlorkalk die Benzidinreaction.

Darstellung von Benzidin und δ-Diamidodiphenyl.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das aus Azobenzol mit Schwefelwasserstoff dargestellte Hydrazobenzol wird, wie oben erwähnt, ein Gemenge von *Benzidin* und *δ-Diamidodiphenyl* erhalten. Es ist jedoch nicht nöthig zuerst Hydrazobenzol zu bereiten, weil, wenn man Azobenzol in einer alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, das anfänglich bei der Reaction entstehende Hydrazobenzol sogleich in das Gemenge der isomeren Basen übergeht. Allerdings wird durch starke Reductionsmittel auch zugleich ein Theil des Azobenzols in Anilin übergeführt, aber die Methode hat doch vor der oben genannten den Vorzug, dass sie einmal schneller zum Ziele führt, dann aber auch die Umwandlung des Azobenzols weit vollständiger bewirkt. 70 gr. Azobenzol wurden in heissem Alkohol gelöst und allmählich am Rückflusskühler mit einer Lösung von 53 gr. Zinn in conc. Salzsäure versetzt. Unter meist heftiger Reaction ging die Umwandlung vollständig von statten. Nach beendigter Einwirkung habe ich von der grün gewordenen, öfters schon mit Krystallen von salzsaurem Benzidin angefüllten Lösung, den Alkohol möglichst abdestillirt, den Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Das auf dem Filter bleibende schwefelsaure Benzidin konnte durch Auswaschen mit Salzsäure von Zinnverbindungen grösstentheils getrennt werden und lieferte beim Kochen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser die Base in reinem Zustande [30 gr.]. Es waren 42,3 Prozent des Azobenzols in Benzidin verwandelt worden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Benzidin wurde eingedampft, mit viel Kalilauge versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers konnte der Rückstand durch fractionirte Destillation leicht in Anilin und das bei 363° siedende δ-Diamidodiphenyl gespalten werden. Es gingen über:

1) bis 200° : 13,2 gr.
2) von 200—360° : sehr wenig
3) über 360° : 13,0 gr.

Es sind also 18,5 Procent Azobenzol in Anilin verwandelt, während 18,3 Procent in δ-Diamidodiphenyl übergeführt wurden.

Die erhaltenen über 360° siedenden anfangs öligen Producte gingen nach längerem Stehen in den festen Zustand über. Sie enthielten meistens noch geringe Antheile von Benzidin, welche durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden konnten. Bei Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat fiel das δ-Diamidodiphenyl als ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte.

Eigenschaften beider Basen.

Um zu constatiren, dass das δ-Diamidodiphenyl kein Zwischenproduct zwischen Hydrazobenzol und Benzidin war, wurde es einen Tag lang mit Salzsäure unter Rückflusskühlung gekocht und nach beendigter Einwirkung auf Benzidin geprüft. Es hatte sich keine Spur der letzteren Base gebildet.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich nun sehr wesentlich von einander. Das Benzidin ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem Lösungs-

mittel in grossen glänzenden bei 122° schmelzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig und weit über 360°, unter theilweiser Zersetzung, flüchtig sind. Die Lösung von Benzidin in Wasser ist neutral und besitzt einen pfefferartigen Geschmack. Das Isomere wird von Wasser kaum gelöst und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen bei 45° schmelzenden Nadeln, die an der Luft und im Sonnenlichte leicht unter Bildung eines rothen Farbstoffs verharzen und sehr schwer ganz rein zu erhalten sind. Daher wurden bei einer Analyse für den Kohlenstoff etwas zu hohe Zahlen gefunden.

0,3284 gr. Substanz gaben 0,9488 gr. CO^2 und 0,1961 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{12}	= 144	78,26	78,79
H^{12}	= 12	6,52	6,63
N^2	= 28	15,21	———
	184	99,99	

Verhalten der schwefelsauren Salze der beiden Basen.

Umgekehrt wie die freien Basen verhalten sich deren Sulfate in ihrem Lösungsvermögen gegen Wasser; das schwefelsaure Benzidin $C^{12}H^{12}N^2.H^2SO^4$ ist in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in heissem sehr wenig löslich; die entsprechende Verbindung der isomeren Base ist überaus leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in derben wasserhellen concentrisch gruppirten Prismen. Bei vorsichtigem Zusatz von Alkali zu einer wässrigen Lösung derselben fällt ein in Wasser ziemlich, in Säuren sehr leicht

löslicher Niederschlag aus, der die Zusammensetzung $2\,[C^{12}H^{12}N^2].H^2SO^4$ hat.

0,2713 gr. Substanz gaben 0,1363 gr. $BaSO^4$

Berechnet	Gefunden
$SO^3 = 17{,}16$	17,26

Durch einen Ueberschuss von Alkali konnte die Base leicht in Freiheit gesetzt werden.

Verhalten der Chlorhydrate der beiden Basen.

Bemerkenswerth ist auch das verschiedene Verhalten der salzsauren Salze der beiden Basen. Zinin erhielt ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Benzidinchlorhydrat, dem die Formel $C^{12}H^{12}N^2.2\,HCl$ zukommt und das mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Platindoppelsalzes lieferte, der beim Kochen leicht zersetzt wurde. Diese Angaben kann ich vollständig bestätigen. Wird jedoch das Chlorhydrat $C^{12}H^{12}N^2.2\,HCl$ mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt, so erfährt es unter Abspaltung von 1 Mol. HCl Zersetzung und es entsteht nun ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes Salz $C^{12}H^{12}N^2.HCl$, das schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich ist.

0,6696 gr. Substanz gaben 0,4225 gr. $AgCl$ und 0,0026 gr. Ag.

Berechnet	Gefunden
$Cl = 16{,}09$	15,74

Im Gegensatz dazu ist das salzsaure δ-Diamidodiphenyl sehr leicht löslich in Wasser und kann nur

und erst nach mehrwöchentlichem Stehen der wässrigen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure krystallisirt erhalten werden. Auf diese Weise gewonnen, bildet es lange vollständig farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, mit Platinchlorid jedoch, selbst bei Zusatz von Alkohol und Aether, keinen Niederschlag erzeugen. Beim Kochen der mit Platinchlorid versetzten Lösung tritt unter Abscheidung brauner Producte Zersetzung ein. Ebensowenig liefert das Chlorhydrat der Base mit Quecksilberchlorid oder Zinnchlorid Niederschläge. Sobald die Verbindung noch mit dem rothen Farbstoff verunreinigt ist, der sich bei der Einwirkung von Luft auf die freie Base bildet, entsteht mit Platinchlorid ein dunkelbrauner Niederschlag.

Einwirkung von Eisessig auf die Basen.

Die Einwirkung von Eisessig auf Benzidin hat schon vor längerer Zeit J. Strakosch[1] studirt und dabei ein über 300° schmelzendes Diacetylbenzidin bekommen. Bei der Wiederholung dieses Versuches war mit Leichtigkeit diese Verbindung zu erhalten. Ihre Reindarstellung bietet keine Schwierigkeiten dar, weil sie, etwas abweichend von den Beobachtungen von Strakosch, in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol u. s. w. sehr schwer löslich oder nahezu unlöslich ist; am besten konnte sie aus Eisessig krystallisirt erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt nach meinen Beobachtungen bei 317°. Bei zwei Versuchen wurden aus 50 gr. Benzidin und $^1/_2$ Liter Eisessig je 52 gr. der Acetylverbindung

[1] Berl. Ber. V, 236.

erhalten. Die Mutterlaugen davon enthalten jedoch noch eine zweite, von Strakosch nicht beobachtete Acetylverbindung, welche noch basische Eigenschaften besitzt, und welche mit Säuren sehr schwer lösliche gelatinöse Niederschläge liefert. Dieser Körper, der schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus verdünntem Alkohol in langen sternförmig gruppirten, bei 199° schmelzenden Nadeln anschiesst, besitzt die Zusammensetzung eines Monacetylbenzidins

$$\begin{array}{l} C^6H^4N<\begin{matrix}H\\C^2H^3O\end{matrix} \\ | \\ C^6H^4N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \end{array}$$

0,18725 gr. Substanz gaben 0,5094 gr. CO^2 und 0,1123 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{14}	= 168	74,33	74,19
H^{14}	= 14	6,19	6,66
N^2	= 28	12,39	——
O	= 16	7,08	——
	226	99,99	

Die Verbindung ist in Aether unlöslich und färbt sich beim Uebergiessen mit demselben rosa. Sie ist in reiner conc. Schwefelsäure leicht schon in der Kälte mit schwach röthlicher Färbung löslich, auf Zusatz von Wasser entsteht ein weisser Niederschlag des schwer löslichen Sulfats. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, bei Wasserzusatz wird nichts abgeschieden; mit Chlorkalklösung entsteht ein braunrother Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Eisessig auf δ-Diamidodiphenyl wurde eine bei 202° schmelzende Diacetylverbindung

$$\begin{array}{l} C^6H^4—NH—C^2H^3O \\ | \\ C^6H^4—NH—C^2H^3O \end{array}$$

erhalten, die aus verdünntem Alkohol in compacten Nadeln krystallisirte und deren Analyse folgende Zahlen gab.

0,3392 gr. Substanz gaben 0,8902 gr. CO^2 und 0,18575 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{16}	= 192	71,64	71,57
H^{16}	= 16	5,97	6,08
N^2	= 28	10,44	——
O^2	= 32	11,94	——
	268	99,99	

Verhalten der beiden Basen beim Behandeln mit einer Lösung von Salpetrigsäure-Aether in Alkohol.

Griess hatte schon beim Kochen des schwefelsauren Tetrazodiphenyls mit Alkohol neben N und Aldehyd Diphenyl erhalten. Obwohl nun die Analyse der Base selbst, des schwefelsauren Salzes und der Acetylverbindung darauf hinwies, dass der neben Benzidin auftretende Körper ein Derivat des Diphenyls war, so habe ich es doch für nöthig gehalten, denselben in Diphenyl überzuführen. Des Vergleichs wegen wurde ein entsprechender Versuch mit dem Benzidin ausgeführt.

Die Basen wurden in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit einer Lösung von Salpetrigsäure-Aether in Alkohol erwärmt. Nach dem Zusatz von Wasser und Destillation konnte in beiden Fällen Diphenyl nachgewiesen werden. Dieses wurde einerseits durch den Geruch und den bei 70° liegenden Schmelzpunkt, anderseits durch das, beim Zusammenbringen mit Br unter Wasser entstehende, sehr charakteristische Dibromdiphenyl erkannt. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 164° schmolzen.

Reactionen des salpetersauren Tetrazodiphenyls.

Wird das in schönen langen breiten Nadeln krystallisirende, mit Wasser zu einem Brei zerriebene, salpetersaure Benzidin unter Abkühlung mit salpetriger Säure gesättigt, so scheidet sich schon in der Kälte ein grosser Theil der von Griess[1] erhaltenen salpetersauren Tetrazo-Verbindung in langen gelblich weissen Nadeln ab. Der Rest wird, nachdem durch Einblasen von Luft die überschüssige salpetrige Säure entfernt ist, durch Alkohol und Aether gefällt. Mit der wässrigen Lösung dieser Krystalle sind folgende Reactionen ausgeführt worden. Beim Versetzen mit *Jodwasserstoffsäure* entsteht schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, das in gelben bei 202° schmelzenden Blättchen krystallisirende Dijoddiphenyl, das in heissem Eisessig leicht, in kaltem schwer löslich ist. Bei der Oxydation in Eisessig mit der siebenfachen Menge Chromsäure bildet dieses unter Freiwerden von Jod *Parajodbenzoë-*

[1] J. pr. Chem. 101, 91.

säure. Dieselbe kann, nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Eisessigs, mit Wasser in weissen Flocken abgeschieden werden. Sie löst sich in Aethyl- wie in Methylalkohol leicht und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 256° liegt.

Um diese Säure besser zu charakterisiren, habe ich den bisher unbekannten Methylaether derselben dargestellt und analysirt.

Die Parajodbenzoësäure wurde in Methylalkohol gelöst und Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen waren lange Nadeln des Methylaethers

$$C^6H^4J—CO—OCH^3$$

auskrystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 114° lag und deren Analyse folgende Zahlen gab.

0,204 gr. Substanz gaben 0,2738 gr. CO^2 und 0,0566 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^8	= 96	36,64	36,60
H^7	= 7	2,67	3,08
O^2	= 32	12,22	——
J	= 127	48,47	——
	262	100,00	

Der in analoger Weise erhaltene Aethylaether ist ein angenehm obstartig riechendes Oel, das selbst bei 0° nicht fest wird.

Beim Behandeln von *schwefelsaurem Tetrazodiphenyl* mit *conc. Schwefelsäure* auf dem Wasserbade erhielt ich wie Griess zwei Sulfosäuren, die durch die ver-

schiedene Löslichkeit der Baryumsalze getrennt werden konnten. Das Kaliumsalz der, ein schwer lösliches Baryumsalz liefernden Sulfosäure (Dioxydiphenyltetrasulfosäure) gab beim Schmelzen mit Kalihydrat eine feste phenolartige Substanz, die wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist.

Beim Versetzen der Lösung des salpetersauren Tetrazodiphenyls mit einer *alkoholischen Lösung* von *Benzidin* fällt ein brauner beim Anzünden verpuffender Niederschlag aus, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzidin entsteht. Eine *alkoholische Lösung* von *Phenol* erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist und Seide schön ächt gelb färbt.

Um mit dem *δ*-Diamidodiphenyl die entsprechenden Reactionen auszuführen, reichte das Material nicht aus. Dafür dass in demselben die beiden Amidgruppen auf beide Benzolkerne vertheilt sind, spricht wohl die Bildung aus Hydrazobenzol.

II.

Ueber γ- und δ-Diphenol.

Wie schon in der Einleitung meiner Arbeit angedeutet ist, habe ich es als meine Aufgabe betrachtet, die aus *Benzidin* und *Diphenyldisulfosäure* einerseits, und aus *δ-Diamidodiphenyl* und *Phenolparasulfosäure* anderseits entstehenden *Diphenole* darzustellen und zu vergleichen. Dieses Studium hat nun ergeben, dass sowohl die ersten beiden, als auch die andern beiden unter sich identisch sind. Ich habe nun in Folge das aus Benzidin und Diphenyldisulfosäure [auch aus Dioxyphenylbenzoësäure] entstehende, bei 272° schmelzende Diphenol als γ-, das aus δ-Diamidodiphenyl und Phenolparasulfosäure [Schmelzpunkt 161°] als δ-Diphenol bezeichnet, weil Barth u. Schreder[1] schon die Bezeichnung α- und β-Diphenol für zwei andere isomere Substanzen gewählt haben.

A. γ-Diphenol.

1) Darstellung aus Benzidin.

Wie schon früher angegeben, erhält man beim Sättigen des salpetersauren Benzidins mit salpetriger Säure und Versetzen der Lösung mit Alkohol und Aether die salpetersaure Verbindung des Tetrazodiphenyls und aus dieser durch Zusatz von Schwefelsäure die schwefelsaure Verbindung.

[1] Berl. Ber. IX, 1332.

Wird eine wässrige Lösung derselben einige Zeit gekocht, so scheidet sich bald unter Stickstoff-Entwickelung ein bräunlich gelbes Pulver ab, welches zum grössten Theil aus dem schon von Griess erhaltenen Diparaoxydiphenyl besteht. Durch Behandeln mit Alkohol und nachherige Destillation kann es leicht von den braunen stickstoffhaltigen Nebenproducten befreit werden. Die Menge dieser braunen Körper, deren Bildung, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, von der Einwirkung von salpetriger Säure auf schon gebildetes Diphenol herrührt, konnte durch Zusatz von Harnstoff wohl etwas verringert, aber nicht ganz beseitigt werden. Diese braunen Körper treten besonders reichlich auf, wenn man nicht das reine schwefelsaure Tetrazodiphenyl mit Wasser zersetzt, sondern Benzidinsalz, Säure und abgewogene Menge salpetrigsaures Kali anwendet.

Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es weisse glänzende Blättchen, oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die schwer in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Von Alkalien wie von Ammoniak wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Erwärmen beginnt es sich gegen 250° zu bräunen, schmilzt bei 272° und geräth hoch über 360° ins Sieden.

Wird das Diphenol in reine conc. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich letztere kaum merklich grün, es genügt jedoch eine Spur Untersalpetersäuredampf um eine schöne blaue Färbung hervorzurufen; letztere entsteht sofort, wenn man sich an Stelle der reinen

der rohen Schwefelsäure bedient. Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure färbt es sich blau und löst sich dann mit gelber Farbe auf. Mit Salpetersäure liefert es einen in Ammoniak löslichen Nitrokörper, der Wolle ächt orange färbt. Eisenchlorid bringt in der kalten wässrigen Lösung keine Reaction hervor, beim Erwärmen entsteht ein brauner Niederschlag; durch rothes Blutlaugensalz wird es nicht verändert; eine Lösung von $K^2Cr^2O^7$ wirkt in der Kälte und Wärme nicht darauf ein, bei Zusatz von Schwefelsäure jedoch entsteht ein brauner Niederschlag.

Chlorkalklösung färbt das Diphenol sehr schön violett, die Färbung ist jedoch sehr vergänglich, indem schon bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein weisses Chlorsubstitutionsproduct gebildet wird.

Eine Analyse des Diphenols aus Benzidin gab folgende Zahlen.

0,2246 gr. Substanz gaben 0,63855 gr. CO^2 und 0,1154 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{12}	= 144	77,42	77,53
H^{10}	= 10	5,38	5,70
O^2	= 32	17,20	—
	186	100,00	

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf γ-Diphenol.

Beim Kochen des Diphenols mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung wurde dasselbe in eine bei 159—160° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche in langen Nadeln krystalli-

sirende Diacetyl-Verbindung übergeführt, deren Analyse folgende Zahlen gab.

0,23095 gr. Substanz gaben 0,6052 gr. CO^2 und 0,1146 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{16}	= 192	71,11	71,46
H^{14}	= 14	5,19	5,51
O^4	= 64	23,70	———
	270	100,00	

Diese Diacetylverbindung wurde von reiner conc. Schwefelsäure mit kaum wahrnehmbarer Farbe gelöst, von roher schön blau gefärbt. Von Alkalien wurde sie leicht gelöst und in das Diphenol übergeführt.

2) Darstellung des γ-Diphenols aus Diphenyldisulfosäure.

Die hierzu erforderliche Diphenyldisulfosäure konnte leicht nach der von Fittig[1] angegebenen Methode, durch Eintragen von Diphenyl in erwärmte conc. Schwefelsäure erhalten werden. Das daraus dargestellte Kaliumsalz wurde mit Chlorcalciumlösung auf seine Reinheit geprüft. Es entstand in der Kälte kein Niederschlag, zum Beweise, dass kein schwefelsaures Kali mehr vorhanden war.

50 gr. Diphenyl gaben 95 gr. reines diphenyldisulfosaures Kalium, welches letztere mit der dreifachen Menge Kalihydrat geschmolzen wurde. 85 gr. des Kalisalzes gaben 24 gr. Diphenol, das sich nach allen seinen Eigenschaften mit dem aus Benzidin gewonnenen

[1] Ann. Chem. 132, 209.

identisch erwies. Es zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 272°, dieselbe Krystallform, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die andern oben angeführten Reagentien und gab dieselbe bei 159—160° schmelzende in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung.

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf nach der Methode von V. Meyer lieferte folgende Zahlen.

Angewandte Substanz = S = 0,0509 gr.
Angewandtes Metall = b = 278,30 gr.
Ausgeflossenes Metall = a = 153,30 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = P = 743^{mm}
Wirksame Metallsäule = p = 46^{mm}

$$D = \frac{S.14146000}{(a-0{,}036.b)\ (P+{}^{2}/_{3}\ p)} = 6{,}50.$$

Berechnet	Gefunden
6,44	6,50

Diese wie die folgenden Dampfdichtebestimmungen habe ich im physikalischen Laboratorium meines hochverehrten Lehrers des Herrn Professor Kundt ausgeführt, dem ich für den mir ertheilten Rath meinen besten Dank sage.

Nach diesen Versuchen konnte über die Identität der beiden Diphenole kein Zweifel mehr sein. Es war jetzt wichtig das Verhalten derselben gegen Fünffachchlorphosphor genau zu untersuchen, um den Grund für die von Döbner beobachteten widersprechenden Thatsachen zu finden.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf das γ-Diphenol.

O. Döbner erhielt bei dieser Reaction ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, dem er, wie schon oben erwähnt, nach einem Oxydationsversuche die unsymmetrische Formel

$$\begin{matrix} C^6H^3 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

zuschrieb, während aus dem Diphenol aus Benzidin der Theorie nach ein symmetrisches Dichlordiphenyl entstehen musste und zwar dasselbe, welches von Griess durch Destillation des salzsauren Tetrazodiphenylplatinchlorids

$$\begin{matrix} C^6H^4N = NCl \\ | \\ C^6H^4N = NCl \end{matrix} + PtCl^4$$

mit Soda erhalten wurde.

Griess beschrieb dieses Dichlordiphenyl, das also ein Diparachlordiphenyl ist, als in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, bei 148° schmelzende Nadeln. Vor nicht langer Zeit erhielt auch Kramers[1] dasselbe Chlorid bei der directen Einwirkung von Chlor auf Diphenyl in Gegenwart von Antimonchlorid, oder beim Durchleiten von Chlorbenzol durch eine glühende Röhre und fügte den Griess'schen Angaben noch die des Siedepunkts [315°] hinzu. Um das Diparadichlordiphenyl direct mit dem von Döbner beschriebenen vergleichen zu können, wurde dasselbe nach beiden Methoden dargestellt, und es sind die Beobachtungen von Griess und Kramers nur zu

[1] Ann. Chem. 189, 135.

bestätigen. An Stelle des von Kramers angewandten Antimonchlorids wurde dem Diphenyl eine kleine Menge Jod[1] zugesetzt und so lange trocknes Chlorgas auf dasselbe geleitet, bis es um etwas mehr als das berechnete Gewicht zugenommen hatte. Es betrug für die in Arbeit genommenen 22 gr. Diphenyl die Zunahme 12 gr. Hierauf wurde durch Erhitzen alles Chlorjod, freies Jod und die Salzsäure entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen.

Die aufgefangenen Fractionen 1) —305° 2) 305—320° 3) 320 — 330° [über 330° blieb ein geringer schwarz gefärbter Rückstand] erstarrten fast vollkommen zu Krystallen. Sie wurden durch Abpressen, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol von den letzten Spuren Jod und öligen Beimengungen befreit und gaben alle drei das bei 148° schmelzende *Dichlordiphenyl*. Dieses ging bei 315—319° [Thermometerfaden bis 230° im Dampf] bis zum letzten Tropfen unzersetzt über und lieferte bei der Oxydation in Eisessig mit der sechsfachen Menge Chromsäure *Parachlorbenzoësäure*, die aus Alkohol in langen glänzenden bei 237° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Die Analyse des durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Baryumsalzes gab folgende Zahlen:

I. 0,2127 gr. lufttrockner Substanz verloren bei 170° 0,0272 gr. H^2O.

[1] Trocknes Chlor wirkt auf Diphenyl nur sehr langsam ein und entweicht grösstentheils unverändert, während eine Messerspitze Jod genügt, um die Absorption alles Chlors und stete Salzsäureentwickelung, wobei allerdings etwas Chlorjod mitgerissen wird, hervorzubringen.

II. 0,2914 gr. lufttrockner Substanz verloren bei 170° 0,03665 gr. H^2O.

0,25475 gr. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1327 gr. $BaSO^4$

Berechnet

für $\left.\begin{matrix} C^6H^4Cl-CO-O \\ C^6H^4Cl-CO-O \end{matrix}\right\}Ba + 3^1/_2 H^2O$

$H^2O = 12{,}32$
$Ba = 30{,}58$

Gefunden

	I.	II.
H^2O =	12,78	12,57
Ba	——	30,62

Von rauchender Salpetersäure wurde das Dichlordiphenyl beim Erwärmen leicht gelöst und hierbei fast vollkommen in ein *Dinitrodichlordiphenyl* übergeführt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel in kleinen Nadeln, aus letzterem in langen prismatischen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystallen, die bei 140° schmelzen, krystallisirte.

Ueber diese Krystalle wurde mir Folgendes mitgetheilt.

Krystalle lang prismatisch; Endflächen nicht messbar; Schwingungsrichtung annähernd parallel den Prismenkanten. Die Prismenzone besteht aus drei parallelen Flächenpaaren, deren Messung folgende Winkel gab: 67° 56′, 36° 2′ und 76° 8′. Demnach wären die Krystalle asymmetrisch.

Die Analyse gab folgende Zahlen.

0,22865 gr. Substanz gaben 0,38455 gr. CO^2 und 0,0454 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{12}	= 144	46,00	45,86
H^6	= 6	1,92	2,20
Cl^2	= 71	22,69	——
N^2	= 28	8,95	——
O^4	= 64	20,44	——
	313	100,00	

Bei der Behandlung des *γ-Diphenols* mit der berechneten Menge *Fünffachchlorphosphors* entstand nun ein Destillationsproduct, welches nicht allein aus dem von Döbner beobachteten, bei 179° schmelzenden chlorhaltigen Körper bestand. Es war vielmehr eine ganze Anzahl von Substanzen hierbei gebildet worden, von denen trotz wiederholten Umkrystallisirens und Destillirens nur drei in reinem Zustande zu isoliren waren. Es waren dieses

1) eine in Alkalien lösliche, chlorhaltige, bei *126° schmelzende Substanz,* wohl ein gechlortes Diphenol,
2) das oben besprochene, bei 148° schmelzende *Diparachlordiphenyl* und
3) der schon von Döbner erhaltene, bei *179° schmelzende Körper.*

Die Reindarstellung der hier angegebenen Substanzen geschah in folgender Weise:

Das halbfeste weisse Destillationsproduct des fein gepulverten und innig gemengten Gemisches von Diphenol mit der etwas mehr als doppelten Menge Phosphor-

chlorid, wurde zunächst mit Wasser behandelt, um Phosphoroxychlorid und mit übergerissene Theile von Phosphorchlorid zu zerstören. Nach dem Auswaschen mit Wasser resultirte so eine weisse noch harzige Masse, welche zunächst mit verdünnter Natronlauge digerirt wurde. Nach dem Filtriren und Auswaschen liess sich aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine weisse Substanz ausfällen, welche sich als vom γ-Diphenol verschieden erwies. Dieselbe war chlorhaltig, ging bei der Destillation unzersetzt über und erstarrte hierbei zu einer röthlichen halbfesten Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein bei 126° schmelzendes kaum krystallinisches Product erhalten, dessen Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Es löste sich wie das γ-Diphenol leicht in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak und konnte durch Säure wieder abgeschieden werden. Von roher Schwefelsäure wurde es mit grüner Farbe aufgenommen, die bald in violett überging. Die von mir erhaltene Menge des Körpers reichte leider nicht für eine Analyse hin, doch glaube ich nicht fehl zu greifen, wenn ich dasselbe für ein gechlortes Diphenol halte, welches durch die Einwirkung des bei der Destillation mit PCl^5 freiwerdenden Chlors entstanden war. Ich werde weiter unten noch einmal auf diesen Körper zurückkommen.

Der nach dem Behandeln des Rohproductes [erhalten durch Einwirkung von PCl^5 auf γ-Diphenol] mit Natronlauge bleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen der Destillation unterworfen und das Uebergehende in drei Fractionen aufgefangen.

I. 315—333°
II. 333—360°
III. über 360°

Durch Umkrystallisiren der Fraction 315—333° aus Alkohol wurde neben in Alkohol leicht löslichen chlorhaltigen Körpern vorzugsweise das bei 148° schmelzende *Diparachlordiphenyl* in schönen glänzenden Prismen erhalten.

Seine Identität mit dem aus Benzidin und aus Diphenyl direct erhaltenen oben beschriebenen und ebenso genannten Körper, konnte durch den Schmelzpunkt, die Krystallform, das Verhalten zu Lösungsmitteln, ferner durch einen Oxydationsversuch, wobei die *Parachlorbenzoësäure* entstand, festgestellt werden. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure lieferte es ferner dasselbe schon oben genannte *Dinitrodiparachlordiphenyl* [Schm. 140°], welches aus Benzol in schönen hellgelb gefärbten Prismen anschoss, deren Krystallmessung Resultate ergab, *die mit den oben erwähnten genau zusammenfallen.*

Die Fraction 333—360°, mehr aber noch die über 360° siedenden Destillate, lieferten neben Diparachlordiphenyl und chlorhaltigen in Alkohol leicht löslichen Substanzen nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren einen in allen Lösungsmitteln schwer löslichen bei 179° schmelzenden chlorhaltigen Körper, der jedenfalls mit dem von Döbner erhaltenen bei 179° schmelzenden Chlorid identisch ist. Sein Siedepunkt liegt hoch über 360°; bei der Sublimation wurde es, wie auch Döbner angiebt, in sehr schönen langen seideglänzenden Nadeln erhalten. Es ist dieses jedoch nicht, wie Döbner

annimmt, ein Dichlordiphenyl, sondern ein *Pentachlordiphenyl*

$$C^{12}H^5Cl^5.$$

Die Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1317 gr. Substanz gaben 0,2895 gr. AgCl

Berechnet	Gefunden
Cl = 54,36	54,37

Döbner hat wahrscheinlich ein nicht genügend gereinigtes Präparat analysirt. Die Entstehung von *Dichlorbenzoësäure* durch Oxydation des Pentachlordiphenyls oder des bei der Einwirkung von PCl^5 auf γ-Diphenol erhaltenen Rohproductes ist nun leicht verständlich.

Die Bildung des bei 179° schmelzenden Pentachlordiphenyls wirft ein Licht auf die Art der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf das γ-Diphenol.

Der Verlauf der Reaction scheint verschieden von dem analoger Fälle, da ausser dem Diparachlordiphenyl noch eine ganze Reihe, wie es scheint, chlorhaltiger Substitutionsproducte des Diphenyls[1] gebildet wurden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass der Fünffachchlorphosphor nicht allein nach der Gleichung

$$R.OH + PCl^5 = R.Cl + HCl + POCl^3,$$

sondern auch durch Austritt freien Chlors

$$PCl^5 = PCl^3 + Cl^2$$

substituirend wirken kann.

Ein solches gechlortes Diphenol ist wahrscheinlich der oben erwähnte bei 126° schmelzende in Alkalien

[1] Die hierbei entstehenden Phosphorsäure-Aether des Diphenols, welche bei der Destillation im Rückstand blieben, wurden von mir nicht untersucht.

lösliche Körper, möglicherweise ein Trichlordiphenol, welches dann durch weiteres Behandeln mit PCl^5 ein Pentachlordiphenyl nach der Gleichung

$$C^{12}H^5Cl^3(OH)^2 + 2\,PCl^5 = C^{12}H^5Cl^5 + 2\,POCl^3 + 2\,HCl$$

liefert. In analoger Art würde dann natürlich ein zuerst entstehendes Monochlordiphenol ein Trichlordiphenyl geben etc. Leider reichte mein Material nicht aus, die, neben den oben genannten von mir rein erhaltenen Substanzen, noch als Nebenproducte erhaltenen Körper, die sich namentlich in den alkoholischen Mutterlaugen befanden, zu isoliren, um die in Rede stehende Reaction vollständig studiren zu können.

Es ist mir nun gelungen nachzuweisen, dass sowohl das Diphenol aus Benzidin, als das aus Diphenyldisulfosäure dieselben gut charakterisirten oben genannten Substanzen, vor Allem, worauf es hier hauptsächlich ankommt, das bei 148° schmelzende *Diparadichlordiphenyl* liefert und somit den letzten Einwand gegen die vollständige Identität der beiden Diphenole zu beseitigen. Endlich ist nachgewiesen, dass beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kali mit Kalihydrat keine molekulare Umlagerung in der von Döbner angenommenen Weise vor sich geht. Jeder der beiden Atomcomplexe SO^3K wird durch eine Hydroxylgruppe ohne Platzwechsel ersetzt, ebenso wie bei der Destillation mit Cyankalium durch eine CN-Gruppe. Es ist von Neuem der Beweis beigebracht, dass das Benzidin, sowie die mit ihm in Zusammenhang stehenden Diphenylderivate: Dichlordiphenyl, γ-Diphenol, Diphenyldisulfosäure, Dicyandiphenyl und Diphenyldicarbonsäure Diparaderivate sind.

3) Darstellung des γ-Diphenols aus Dioxyphenylbenzoësäure.

Fittig u. Ostermeyer[1] erhielten beim Schmelzen von Diphenylenketon

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$$

mit Aetzkali Phenylbenzoësäure

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4 - CO - OH \end{matrix}$$

[Orthodiphenylcarbonsäure]. Dass dieselbe Reaction stattfindet bei den Derivaten des Diphenylenketons, hat vor Kurzem[2] noch durch die Bildung von Isodiphensäure

$$\begin{matrix} C^6H^4 - COOH \\ | \\ C^6H^4 - COOH \end{matrix}$$

[Orthometadiphenyldicarbonsäure] aus Diphenylenketoncarbonsäure

$$\begin{matrix} C^6H^3 - COOH \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$$

gezeigt werden können.

Es schien nun von Interesse, diese Reaction bei einer Sulfosäure des Diphenylenketons auszuführen, um festzustellen, ob die Sulfogruppen vielleicht leichter durch das Aetzkali als die Ketongruppe angegriffen und ein Oxydiphenylenketon, das seiner Natur nach ein dem Alizarin ähnlicher Farbstoff [Dioxybenzophenon

[1] Berl. Ber. V, 936.

[2] Berl. Ber. XII, 163.

ist allerdings farblos] hätte sein können, gebildet würde, oder ob sogleich eine Oxyphenylbenzoësäure entstände.

Beim Erhitzen von Diphenylenketon mit einem Gemenge von gewöhnlicher und etwas rauchender Schwefelsäure auf 250—260° trat Lösung ein und es entstand eine Diphenylenketondisulfosäure[1], deren Kalksalz zunächst dargestellt und durch Behandeln mit verdünntem Alkohol vom Gyps gereinigt wurde. Aus conc. wässriger Lösung mit starkem Alkohol gefällt, bildet es ein gelbes, amorphes Pulver, das die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3-SO^3 \\ | \quad >CO \\ C^6H^3-SO^3 \end{matrix}\right\} Ca$$

besass.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,4100 gr. Substanz gaben 0,1451 gr. $CaSO^4$

II. 0,3681 gr. Substanz gaben 0,1296 gr. $CaSO^4$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Ca = 10,58	10,40	10,35

Das hieraus mit kohlensaurem Kalium erhaltene Kaliumsalz wurde in schmelzendes Aetzkali eingetragen. Hierbei trat zuerst Rothfärbung ein, die jedoch schnell verschwand, dann entstand eine fast weisse Schmelze, aus der nach dem Erkalten, Lösen in Wasser, Ansäuren mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten werden konnte.

[1] Diese Sulfosäure ist ein ächter und beständiger Farbstoff, welcher Seide, besser Wolle nicht sehr intensiv gelb färbt.

Diese ist schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt in harten etwas bräunlich gefärbten Krystallen, die bei 270° schmelzen. Sie besitzt die Zusammensetzung einer *Dioxyphenylbenzoësäure.*

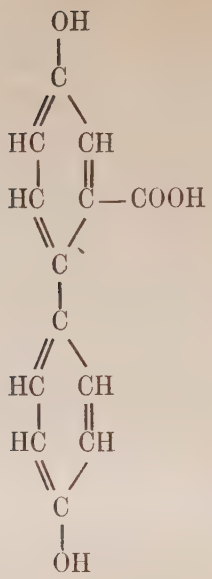
0,2405 gr. Substanz gaben 0,6001 gr. CO^2 und 0,09975 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{13}	= 156	67,82	68,05
H^{10}	= 10	4,35	4,60
O^4	= 64	27,84	———
	230	100,00	

Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gab folgende Reactionen. Auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer entstand ein blaugrüner Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste. Eine Lösung von Chlorkalk bewirkte Grünfärbung. Eisenchlorid gab einen chocolatefarbigen Niederschlag. Chlorbaryumlösung bewirkte keine Fällung. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei entstand ein weisser Niederschlag.

Die Säure lieferte bei der Destillation mit Kalk ein Diphenol, das in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Benzidin und Diphenyldisulfosäure erhaltenen γ-Diphenol vollkommen übereinstimmt.

Da im γ-Diphenol die Hydroxylgruppen in Parastellung sind, ist die Dioxyphenylbenzoësäure als Diparaoxyorthocarboxyldiphenyl aufzufassen.



B. δ-Diphenol.

1) Aus dem δ-Diamidodiphenyl.

In die gut abgekühlte Lösung des schwefelsauren δ-Diamidodiphenyls wird salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet, dann von dem entstandenen Harz abfiltrirt und das Filtrat mit viel Alkohol und Aether versetzt. Hierbei schied sich die Tetrazoverbindung als braunes Oel, das auch bei weiterem Zusatz von Alkohol und Aether nicht fest wurde, am Boden des Gefässes ab und konnte von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt werden.

Beim Kochen des zurückbleibenden Oels mit Wasser entweicht Stickstoff, und es scheiden sich braune harzige Producte in geringer Menge ab. Das Filtrat davon

liefert nach dem Erkalten selten schon Krystalle; beim Ausschütteln mit Aether wird jedoch ein gelbes theilweise erstarrendes Oel erhalten, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser lange braun gefärbte Nadeln giebt. Diese können durch Destillation und mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Der so in reinem weissen Zustande gewonnene Körper schmilzt bei 161° und siedet unzersetzt bei 342°.

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf nach V. Meyers Methode gab der Formel $C^{12}H^8(OH)^2$ entsprechende Zahlen.

Angewandte Substanz = S = 0,0349 gr.
Angewandtes Metall = b = 267,35 gr.
Ausgeflossenes Metall = a = 113,35 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = P = 736^{mm}
Wirksame Metallsäule = p = 38^{mm}

$$D = \frac{S.14146000}{(a - 0{,}036.b)\ (P + {}^2/_3\ p)} = 6{,}25.$$

Berechnet	Gefunden
6,44	6,25

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab folgende Zahlen:

I. 0,1962 gr. Substanz gaben 0,5547 gr. CO^2 und 0,101 gr. H^2O.

II. 0,2144 gr. Substanz gaben 0,109 gr. H^2O.

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C^{12}	= 144	77,42	77,10	——
H^{10}	= 10	5,38	5,71	5,64
O^2	= 32	17,20	——	——
	186	100,00		

2) δ-Diphenol aus der Phenolparasulfosäure.

Obwohl das von Lincke[1] durch Schmelzen von phenolparasulfosaurem Kali oder Natron mit Kali- oder Natronhydrat erhaltene Diphenol nach seinen Beobachtungen in einzelnen Punkten mit dem aus δ-Diamidodiphenyl erhaltenen nicht übereinstimmte, schien mir die Identität derselben doch wahrscheinlich. Ich habe deshalb das Diphenol nach der Lincke'schen Vorschrift dargestellt und bin zu dem Resultat gekommen, dass die beiden Diphenole vollständig identisch sind.

Das phenolparasulfosaure Natron war leicht zu erhalten durch längere Einwirkung von Schwefelsäure auf eine gleiche Menge Phenol bei 150° und hinreichenden Zusatz von Chlornatrium. Von dem gleichzeitig gebildeten schwefelsauren Natron und dem überschüssigen Chlornatrium konnte dasselbe durch Umkrystallisiren getrennt werden, da es in kaltem Wasser schwerer löslich ist als die genannten Salze.

Es wurden successive 210 gr. phenolparasulfosaures Natron mit der doppelten Menge Natronhydrat geschmolzen, die Schmelzen mit Wasser behandelt, mit Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand für sich destillirt und von 300° gesondert aufgefangen. Ich erhielt an unreinem Product die von Lincke angegebene Ausbeute von 5—6%. Dasselbe konnte durch abermaliges Destilliren und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden.

[1] J. pr. Chem. VIII, 43.

Es zeigte in reinem Zustande ebenfalls den Schmelzpunkt 161° und den Siedepunkt 342°.

Aus verdünntem Alkohol hatte ich das Diphenol aus δ-Diamidodiphenyl in messbaren Krystallen erhalten. Da nun der Lincke'schen Arbeit auch eine krystallographische Bestimmung beigefügt ist, so war es von besonderer Wichtigkeit, dass zur Entscheidung der Frage der Identität der beiden Diphenole auch das erstere krystallographisch untersucht wurde. Es wurde mir Folgendes darüber mitgetheilt.

Kleine dunkelgelbe Prismen, deren Winkel sich zu 57° 29′—58° 19′ ergab. Die Schwingungsrichtung betrug auf beiden Flächen $22^1/_2{}^0$ für Natriumlicht; das System daher monosymmetrisch. Endflächen waren nicht vorhanden.

Die Krystalle sind identisch mit den von Siegert[1] gemessenen und irrthümlich für rhombisch gehaltenen. Aus dessen Angaben lässt sich auch ohne die obige optische Beobachtung schliessen, dass die Krystalle monosymmetrisch waren, denn er fand eine constante Abweichung der vorderen und hinteren Hemipyramiden, sowohl in den Winkeln als in der Ausbildung. Da seine Krystalle sehr gut ausgebildet und jedenfalls gut messbar waren [wie aus der geringen Grösse der Schwankungen hervorgeht], so sollen dieselben der Berechnung zu Grunde gelegt werden. Diese ergab:

$a : b : c = 1{,}8265 : 1 : 0{,}4431 \quad \beta = 88^0\ 43'$

$(110) : (1\bar{1}0)$	$= 122^0\ 35'$	Berechnet
$(111) : (1\bar{1}1)$	$= 46^0\ 20'$	
$(111) : (\bar{1}11)$	$= 25^0\ 10'$	
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 46^0\ 50'$	$46^0\ 48'$

[1] J. pr. Chem. VIII, 43.

Die genaue Uebereinstimmung des letzten Winkels beweist die Genauigkeit der Siegert'schen Messung und das monosymmetrische System unzweifelhaft. Auch die Ausbildung seiner Krystalle war die gleiche, wie die der obigen [nur dass sie keine Endflächen besassen], nämlich nadelförmig nach (110), am Ende (111) und ($\bar{1}11$) sehr klein, ausserdem traten undeutlich (010) und ein steiles Klinodoma mit matten Flächen auf.

Reduction der beiden Diphenole mit Zinkstaub.

Lincke giebt an, dass er bei der Destillation seines Diphenols mit Zinkstaub kein Diphenyl erhalten habe. Ich habe den Versuch mit beiden Diphenolen wiederholt und gefunden, dass beide leicht in Diphenyl übergeführt werden können, wenn man bei der Operation eine hohe Temperatur anwendet. Das Diphenyl wurde, wie schon oben angegeben, durch seinen Schmelzpunkt und das daraus erhaltene Dibromdiphenyl erkannt.

Verhalten der beiden Diphenole gegen Essigsäureanhydrid.

Beim Erhitzen des Diphenols aus δ-Diamidodiphenyl mit Essigsäureanhydrid, Abdestilliren der Essigsäure, Kochen des zurückbleibenden Oels mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol, erhielt ich eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Acetylverbindung, die bei 94° schmilzt und die Zusammensetzung $C^{12}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}$ besitzt.

0,2114 gr. Substanz gaben 0,5492 gr. CO^2 und 0,1044 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{16}	= 192	71,11	70,85
H^{14}	= 14	5,18	5,48
O^4	= 64	23,70	—
	270	99,99	

Linckes Diphenol, in derselben Weise behandelt, gab dieselbe Acetylverbindung.

Hiernach ist an der Identität der Diphenole nicht mehr zu zweifeln.

III.

Ueber Diphenylbenzole.

Bekanntlich war es Berthelot,[1] der zuerst die Einwirkung starker Hitze auf Benzol studirte.

Er leitete durch eine glühende etwa 35^{cm} lange Porzellanröhre einen langsamen Strom von Benzoldampf und erhielt [unter Abscheidung von Kohle] Wasserstoff, Acetylen, Schwefelwasserstoff [aus dem Schwefelkohlenstoff des rohen Benzols] und, neben unverändert gebliebenem Benzol, einige höher als letzteres siedende Kohlenwasserstoffe, unter denen Diphenyl das Hauptproduct war. Daneben traten noch einige Kohlenwasserstoffe auf, die er als Chrysen, Benzerythren und Bitumen bezeichnete. Später wies G. Schultz[2] nach, dass das Chrysen unter diesen Zersetzungsproducten nicht vorkommt, wohl aber das schon bekannte, von Riese entdeckte Diphenylbenzol und drei neue Kohlenwasserstoffe von den Schmelzpunkten 85°, 196° und 307—308°, von denen er den ersteren Isodiphenylbenzol nannte, für den letzteren den von Berthelot gebrauchten Namen Benzerythren beibehielt.

Obwohl nun diese Beobachtungen von E. Schmidt[3]

[1] Ann. Chem. 142, 251.

[2] Ann. Chem. 174, 230; Berl. Ber. XI, 95.

[3] Berl. Ber. VII, 1366.

theilweise bestätigt wurden, glaubte doch Berthelot[1] in einer späteren Abhandlung das Vorkommen des Chrysens in dem obigen Rohmaterial aufrecht halten zu können. Herr Dr. Schultz hielt daher eine noch eingehendere Untersuchung des Rohmaterials für wünschenswerth und übergab mir eine grössere Menge des beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre erhaltenen Productes, aus dem schon der grösste Theil des Diphenyls und des Benzerythrens entfernt war, zur Bearbeitung. Das Resultat derselben war nur eine Bestätigung seiner früheren Versuche. Es wurde constatirt, dass das Rohmaterial aus Diphenyl, Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol, dem bei 196° schmelzenden Kohlenwasserstoff und öligen nicht näher untersuchten Beimengungen bestand. Chrysen war nicht vorhanden.

Das mir übergebene Rohproduct enthielt die über 260° siedenden Antheile des bei der Einwirkung starker Hitze auf Benzol entstehenden Gemenges und wurde durch Destillation in folgende Fractionen gespalten:

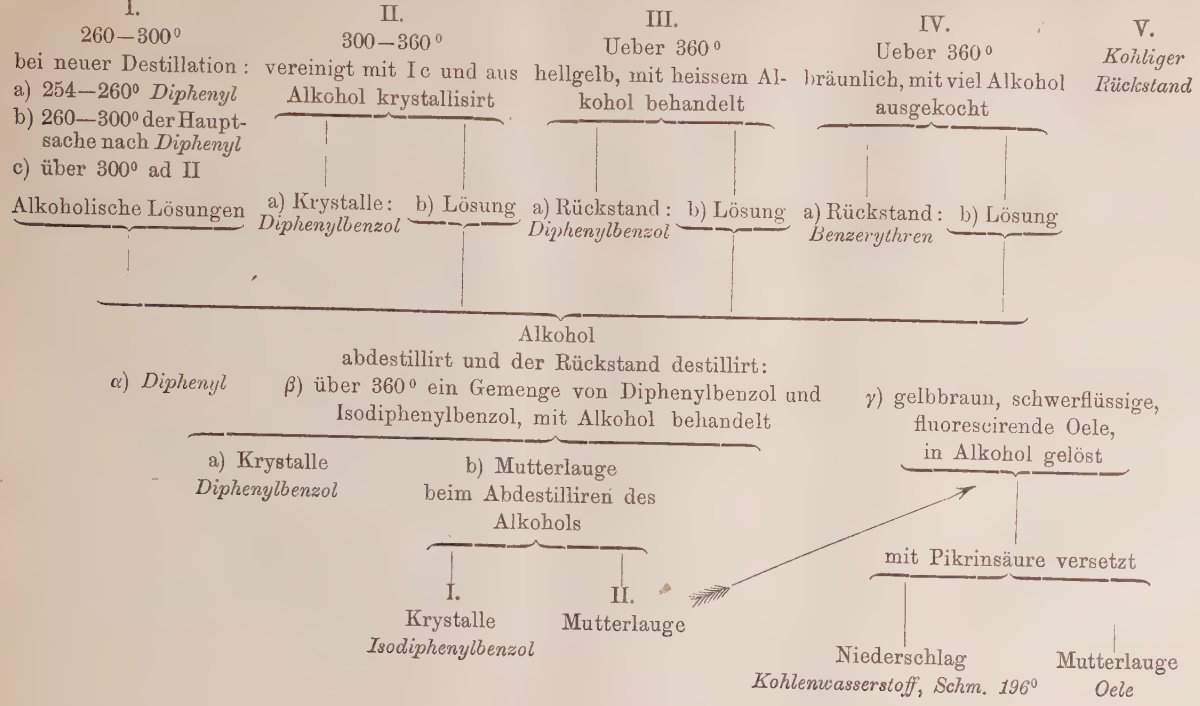
1) 260—300°
2) 300—360°
3) Ueber 360° hellgelb
4) Ueber 360° bräunlich.

Im Kolben blieb ein kohliger Rückstand.

Da die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe sich durch die Löslichkeit in Alkohol und die Siedepunkte wesentlich unterscheiden, war es möglich dieselben durch mehrere Wochen hindurch fortgesetztes systematisches Umkrystallisiren aus jenem Lösungsmittel

[1] Bull. soc. chim. 22, 437.

Ueber 260° siedendes Rohproduct, erhalten beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes Rohr.



und durch fractionirte Destillation der erhaltenen Krystalle zu trennen.[1]

Die bei der Trennung derselben als Richtschnur dienenden Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe habe ich der Uebersichtlichkeit wegen in folgender kleiner Tabelle zusammengestellt.

	Löslichkeit in Alkohol	Krystall-form	Schmelz-punkt	Siede-punkt
Diphenyl	leicht	Blättchen	70,5°	254°
Diphenylbenzol	schwer	Blättchen	205°	383°
Isodiphenylbenzol	leicht	Nadeln	85°	363°
Neuer Kohlenwasserstoff	ziemlich leicht	Nadeln	196°	?
Benzerythren	unlöslich	Blättchen	307—308°	sehr hoch

Diphenyl.

Das zwischen 260—300° (Fraction 1) übergehende Product bestand hauptsächlich aus Diphenyl. Der Schmelzpunkt des reinen Kohlenwasserstoffs lag bei 70,5°, der Siedepunkt bei 254°. Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyers Methode im Schwefeldampf gab folgende Zahlen.

Angewandte Substanz = 0,023 gr.
Angewandtes Metall = 302,25 gr.
Ausgeflossenes Metall = 89,6 gr.
Barometer (auf 0° reducirt) = 744^{mm}
Wirksame Metallsäule = 40^{mm}

Berechnet	Gefunden
D = 5,29	5,36

[1] In kurzen Zügen habe ich die Trennungs-Methode der Kohlenwasserstoffe in beifolgender Tabelle gegeben. (Vgl. S. 50.)

Diphenylbenzol.

Fraction 2 und 3 bestanden der Hauptsache nach aus Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol. Ersteres schmolz bei 205° und konnte aus heissem Alkohol in schönen glänzenden Blättchen erhalten werden. Bei der Destillation ging es unter einem Druck von 45mm bei 250° über, bei gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt, nach einer freundlichen Mittheilung von Herrn Crafts bei 383°. Mit Pikrinsäure gab der Kohlenwasserstoff keine Verbindung, bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte er Diphenylcarbonsäure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2705 gr. Substanz gaben 0,9305 gr. CO^2 und 0,1487 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{18}	= 216	93,91	93,81
H^{14}	= 14	6,09	6,10
	230	100,00	

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyers Methode im Bleibade gab folgende Zahlen.

Gewicht der Substanz = S = 0,0846 gr.

Temp. des Wassers im Cylinder = t = 23°

Barometer (auf 0° reducirt) = B = 749,5mm

Tension des Wasserdampfes bei t° = w = 20,9

Gemessenes Luftvolumen = V = 9,15ccm

$$D = \frac{S.(1+0{,}003665.t).587780}{(B-w)\,V}$$

Berechnet	Gefunden
7,95	8,08

Dieses Diphenylbenzol wurde von Riese[1] durch Behandeln des bei 89° schmelzenden 1.4 Dibrombenzols für sich, oder unter Zusatz von Monobrombenzol mit Na zuerst dargestellt und von G. Schultz[2] als Paradiphenylbenzol erkannt, da es durch Oxydation in Paradiphenylcarbonsäure und Terephtalsäure übergeführt werden konnte.

Von den Derivaten desselben ist bisher nur ein Bromsubstitutionsproduct von E. Schmidt[3] durch directes Zusammenbringen von Brom mit Kohlenwasserstoff unter Wasser erhalten worden.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Diphenylbenzol habe ich ein Dinitro- und ein Trinitrosubstitutionsproduct isoliren können, von denen das letztere bei directer Einwirkung der Salpetersäure, das erstere in einer Lösung von Eisessig gebildet wird.

Dinitrodiphenylbenzol $C^{18}H^{12}(NO^2)^2$.

Darstellung. — Eine Lösung von 5 gr. Diphenylbenzol in Eisessig wurde mit 40 gr. rauchender Salpetersäure einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein gelblich gefärbter krystallinischer Körper ab, der auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wurde [1,8 gr.]. Den entstandenen Nitrokörper reinigte ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Gleichzeitig mit diesem in Eisessig sehr schwer löslichen nitrirten Diphenylbenzol waren leichter lösliche Producte ent-

[1] Ann. Chem. 164, 161.
[2] Ann. Chem. 174, 232.
[3] Berl. Ber. VII, 1365.

standen, die aus den Mutterlaugen nach Abdestilliren der Hauptmenge des Eisessigs mit Wasser harzig abgeschieden werden konnten, und aus denen sich das später zu besprechende Trinitrodiphenylbenzol isoliren liess.

Der schwer in heissem Eisessig lösliche Körper besass die Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylbenzols. Da die Verbrennung mit körnigem Kupferoxyd wiederholt zu hohe Zahlen gab, habe ich bei dieser wie bei den folgenden Analysen von Nitrokörpern es vorgezogen, die Substanz mit pulverförmigem Kupferoxyd innig gemengt zu verbrennen.

0,2175 gr. Substanz gaben 0,5376 gr. CO^2 und 0,0783 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{18}	= 216	67,50	67,41
H^{12}	= 12	3,75	4,00
N^2	= 28	8,75	—
O^4	= 64	20,00	—
	320	100,00	

Eigenschaften des Dinitrodiphenylbenzols.

Das Dinitrodiphenylbenzol ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, leicht in Nitrobenzol und geschmolzenem Naphtalin. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in langen bei 277° schmelzenden Nadeln, über deren Krystallform mir Herr Fock Folgendes mittheilte.

Krystallsystem monosymmetrisch

$a : b : c = 0{,}3980 : 1 : 1{,}0799 \quad \beta = 73^0\ 55'.$

Formen (110) (011) (010).

Sehr kleine hellgelbe Nadeln.

	Gemessen	Berechnet
(110) : (1$\bar{1}$0)	= 41° 52′	
(0$\bar{1}$1) : (011)	= 92° 7′	
(110) : (011)	= 64° 6′	
($\bar{1}$10) : (011)	= 94° 15′	94° 26′.

Spaltbar sehr vollkommen nach (100).

Schwach dichroitisch; Schwingungsrichtung auf (010) $24^3/_4{}^0$ nach vorne gegen C geneigt.

Verhalten des Dinitrodiphenylbenzols bei der Oxydation.

$^1/_2$ gr. des Dinitrokörpers wurde in Eisessig gelöst und mit der fünffachen Menge Chromsäure versetzt. Nach Beendigung der hierdurch entstehenden heftigen Reaction wurde das Gemisch noch mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der Eisessig möglichst abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Der sich abscheidende Körper bestand zum Theil noch aus unverändertem Dinitrodiphenylbenzol, zum Theil aus einer stickstoffhaltigen Säure. Durch Behandeln mit Ammoniak und Filtriren konnten beide Körper getrennt werden. Das erwärmte Filtrat schied auf Zusatz von Salzsäure die Nitrosäure in weissen Flocken ab. Sie schmolz über 290° und sublimirte nach dem Schmelzen in kleinen Blättchen.

Die Nitrosäure bildet ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Ammoniumsalz, das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich. In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes ruft Chlorbaryum einen weissen, schwefelsaures Kupfer

einen hellgrünen, Eisenchlorid einen braunen Niederschlag hervor.

Da ich vermuthete, dass diese Säure eine nitrirte Paradiphenylcarbonsäure war und sich dieselbe vielleicht durch Nitriren der Diphenylcarbonsäure erhalten liesse, so habe ich einen Versuch in dieser Richtung angestellt, erhielt jedoch beim Nitriren der Diphenylcarbonsäure eine Säure von andern Eigenschaften. [Schm. 252°.]

Trinitrodiphenylbenzol $C^{18}H^{11}(NO^2)^3$.

Darstellung: Das Trinitrodiphenylbenzol tritt schon beim Behandeln einer Lösung von Diphenylbenzol in Eisessig mit rauchender Salpetersäure in geringer Menge neben Dinitrodiphenylbenzol und harzigen Producten auf. Es lässt sich leicht durch weiteres Nitriren des Dinitrodiphenylbenzols, oder durch directes Behandeln des Diphenylbenzols mit rauchender Salpetersäure erhalten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig krystallisirte es in etwas gelb gefärbten, concentrisch geordneten Nadeln, deren Elementar-Analyse folgende Zahlen gab.

0,2124 gr. Substanz gaben 0,4622 gr. CO^2 und 0,0655 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{18}	= 216	59,18	59,34
H^{11}	= 11	3,01	3,42
N^3	= 42	11,50	——
O^6	= 96	26,30	——
	365	99,99	

Die Mutterlaugen setzten nach dem Abdestilliren des Eisessigs und Zusatz von Wasser ein gelblich braun gefärbtes Harz ab.

Eigenschaften des Trinitrodiphenylbenzols.

Das Trinitrodiphenylbenzol ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Eisessig und krystallisirt in bei 195° schmelzenden Nadeln, über deren Krystallform mir Folgendes mitgetheilt wurde.

Krystallsystem rhombisch

$$a : b : c = 1{,}4071 : 1 : 1{,}0074.$$

Formen (011) (012) (101) (110), feine hellgelbe Nadeln.

	Gemessen	Berechnet
(101) : (10$\bar{1}$) =	108° 48′	
(110) : (1$\bar{1}$0) =	109° 12′	
(101) : (110) =	70° 1′	70° 17′
(012) : (0$\bar{1}$2) =	53° 51′	53° 28′
(011) : (0$\bar{1}$1) =	90° 26′	90° 40′
(012) : (110) =	68° 26′	68° 29′
(012) : (101) =	43° 31′	43° 26′
(011) : (101) =	54° 45′	54° 46′

Spaltbar vollkommen nach (010).

Verhalten des Trinitrodiphenylbenzols bei der Oxydation. — Bei der Oxydation des Trinitrodiphenylbenzols unter denselben Bedingungen, die beim Dinitroderivat eingehalten wurden, entstand nicht die geringste Spur einer Säure. Der wieder abgeschiedene Nitrokörper war hierdurch nur gut gereinigt und fast farblos

erhalten worden. Die Thatsache, dass das Trinitrodiphenylbenzol durch Chromsäure nicht angegriffen wird, macht es wahrscheinlich, dass die drei Nitrogruppen auf die drei Benzolkerne vertheilt sind.

Verhalten des Trinitrodiphenylbenzols bei der Reduction.

Die Substanz wurde mit Zinn und Salzsäure so lange erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Die entstandene Base konnte dann durch überschüssige Natronlauge abgeschieden und sodann beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen concentrisch geordneten Nadeln erhalten werden.

Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 169,5°. Eine Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich an der Luft oberflächlich blauviolett. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der beim Kochen sich unter Abscheidung eines braunschwarzen Körpers zersetzt. Mit Eisenchloridlösung entsteht in der Kälte keine Reaction, beim Erwärmen anfangs violette, dann braunschwarze Färbung. Saures chromsaures Kali wirkt schon in der Kälte ein unter Abscheidung eines braunschwarzen Körpers. Mit Chlorkalklösung entsteht eine braunrothe Fällung, die sich beim Kochen mit mehr Chlorkalk heller färbt. Nach Zusatz von conc. Salzsäure und längerem Stehen scheidet sich das salzsaure Salz der Base in langen Nadeln ab. Mit Schwefelsäure entsteht kein Niederschlag.

Isodiphenylbenzol.

Das Isodiphenylbenzol liess sich vom Diphenylbenzol leicht trennen, da es sich durch seine Löslichkeit in

Alkohol von letzterem sehr wesentlich unterscheidet. Es ist auch leicht löslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol und Eisessig und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen bei 85° schmelzenden Nadeln. Der Siedepunkt liegt bei 363°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,3361 gr. Substanz gaben 1,1599 gr. CO^2 und 0,1808 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{18}	= 216	93,91	94,11
H^{14}	= 14	6,09	5,97
	230	100,00	

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Bleibade ergab Folgendes.

Gewicht der Substanz = S = 0,1115 gr.

Temperatur des Wassers im Cylinder = t = 21°

Auf 0° reducirter Barometerstand = B = 755,3

Tension des Wasserdampfes bei 21° = w = 18,5

Gemessenes Luftvolumen = V = 11,7^{ccm}

$$D = \frac{S(1+0{,}003665\,t).587780}{(B-w).V}$$

Berechnet	Gefunden
D = 7,95	8,18

Trinitroisodiphenylbenzol $C^{18}H^{11}(NO^2)^3$.

Das Trinitroisodiphenylbenzol wurde in derselben Weise erhalten wie das Trinitrodiphenylbenzol durch directes Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Salpetersäure. In heissem Eisessig ist es leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in concentrisch geordneten Nadeln, die bei 200° schmelzen und die die Zusammensetzung $C^{18}H^{11}(NO^2)^3$ besitzen.

0,1812 gr. Substanz gaben 0,3934 gr. CO^2 und 0,058 gr. H^2O

		Berechnet	Gefunden
C^{18}	= 216	59,18	59,21
H^{11}	= 11	3,01	3,55
N^3	= 42	11,50	——
O^6	= 96	26,30	——
	365	99,99	

Ein Oxydationsversuch mit der fünffachen Menge Chromsäure gab auch hier ein negatives Resultat, indem keine Säurebildung stattfand. Es ist also wahrscheinlich, dass wie beim Trinitrodiphenylbenzol, so auch hier die drei Nitrogruppen auf die drei Benzolkerne vertheilt sind.

Verhalten des Trinitroisodiphenylbenzols bei der Reduction. — Die Reduction mit Zinn und Salzsäure gab eine bei 288° schmelzende Base, deren Lösung in verdünnter Salzsäure folgende Reactionen zeigte.

1) Mit Platinchlorid in der Kälte kein Niederschlag, beim Erwärmen schwarze Fällung.
2) Mit saurem chromsaurem Kali schon in der Kälte tiefschwarzer Niederschlag.
3) Mit Eisenchlorid beim Erwärmen dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit.
4) Mit Chlorkalk in der Kälte braunrother Niederschlag.
5) Auf Zusatz von conc. Salzsäure krystallisiren nach einiger Zeit warzenförmig gruppirte Nadeln eines salzsauren Salzes aus.
6) Mit Schwefelsäure entstand auch nach längerem Stehen kein Niederschlag.

Oxydation des Isodiphenylbenzols.

Früher[1] war bei der Oxydation des Isodiphenylbenzols Benzoësäure erhalten worden. Bei der Wiederholung dieses Versuchs erhielt ich zwar auch der Hauptsache nach dasselbe Oxydationsproduct, daneben aber noch in kleiner Menge eine neue höher schmelzende Säure. Um diese Verbindung genauer studiren zu können, habe ich grössere Mengen von Isodiphenylbenzol der Oxydation unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

Wird der in Rede stehende Kohlenwasserstoff in einer Lösung von Eisessig nach und nach mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure versetzt und das Gemisch erwärmt, so tritt leicht unter Grünfärbung der Flüssigkeit Oxydation ein. Das Gemenge wurde nach dem Eintragen der Chromsäure noch eine Zeit lang am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann zunächst durch Destillation von der grössten Menge des Eisessigs befreit. Beim Eingiessen des so erhaltenen Rückstandes in Wasser und längerem Stehen fällt ein reichlicher Niederschlag [A] einer organischen Säure, gemengt mit noch unverändertem Kohlenwasserstoff aus. Das Filtrat hiervon gab beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Chromoxyd nach dem Filtriren eine gelbe chromfreie Lösung, aus welcher nach dem Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure noch neue Mengen [B] von Säure erhalten werden konnten. Das Filtrat von *B* wurde wiederholt mit Aether extrahirt und lieferte nach dem Abdestilliren desselben einen

[1] Ann. Chem. 174, 234.

beträchtlichen Rückstand [C] von der Natur einer organischen Säure.

Da die durch Extrahiren des Niederschlages *A* mit Ammoniak und Ausfällen des Filtrats mit Salzsäure erhaltene Säure nahezu den gleichen Schmelzpunkt (150°) wie der Niederschlag *B* zeigte, so wurden diese beiden Producte vereinigt, in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryumlösung versetzt. Der hierdurch ausfallende Niederschlag erwies sich als das Baryumsalz der *Paradiphenylcarbonsäure*, aus welchem die Säure abgeschieden und durch ihre characteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Das Filtrat von dem schwer löslichen Baryumsalze gab bei Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich bei der Untersuchung als eine neue Säure erwies.

Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden bei 160° schmelzenden Blättchen. Die Säure liefert ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, welches in warzenförmig gruppirten Nadeln nach längerem Stehen auskrystallisirt.

Das nur in geringer Menge vorhandene Material (etwa 0,4 gr.) gestattete nicht die Säure näher zu untersuchen.

Eine Baryumbestimmung, die allerdings mit sehr wenig Substanz ausgeführt wurde, macht es wahrscheinlich, dass die Säure die Zusammensetzung einer Diphenylcarbonsäure besitzt.

I. 0,1351 gr. Substanz gaben bei 170° getrocknet 0,0184 gr. H^2O

II. 0,1793 gr. Substanz gaben bei 170° getrocknet 0,0237 gr. H^2O

0,1556 gr. trockner Substanz gaben 0,068 gr. $BaSO^4$

Berechnet nach

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^9COO \\ C^{12}H^9COO \end{matrix}\right\} Ba + 4^1/_2\, H^2O$$

13,23 % H^2O und 25,80 % Ba

Gefunden

I.	II.
13,61 % H^2O	13,22 % H^2O u. 25,68 % Ba

Für die hier angenommene Zusammensetzung der Verbindung würde auch ihr Verhalten bei der Destillation mit Kalk sprechen, wobei sie in Diphenyl und Kohlensäure zerfällt.

Der oben erwähnte Rückstand *Ć*, welcher das Hauptproduct der Oxydation bildete, lieferte bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine mit den letzteren flüchtige Säure, welche sich bei der Untersuchung als *Benzoësäure* herausstellte, und einen nicht flüchtigen Rückstand, der sich als *Terephtalsäure* erwies.

Die übergegangene Benzoësäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 120° und lieferte ein gut krystallisirendes Baryumsalz, dessen Analyse folgende Zahlen gab.

I. 0,8839 gr. Substanz gaben 0,4609 gr. $BaCO^3$

II. 0,4596 gr. Substanz gaben 0,2389 gr. $BaCO^3$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Ba = 36,14	36,26	36,14

Bei 196° schmelzender Kohlenwasserstoff; ölige Producte.

Beim Abdestilliren der alkoholischen Mutterlaugen des Rohmaterials, blieben ölige Substanzen zurück, die auch bei längerem Stehen nicht fest wurden.

Beim Behandeln in Alkohol mit Pikrinsäure entstand die Pikrinsäureverbindung des schon früher bemerkten, bei 196° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Von demselben war zur Untersuchung nicht genügend Material vorhanden.

Die von der Pikrinsäureverbindung getrennte alkoholische Mutterlauge lieferte nach dem Entfernen des Alkohols und der überschüssigen Pikrinsäure ein gelbes Oel, welches zunächst durch Destillation gereinigt wurde. Hierbei erhielt ich anfangs ein gelbes fluorescirendes stark lichtbrechendes öliges Product.

Ich hielt es für nöthig diesen Körper auf Schwefel zu prüfen, da nach Helbing der Benzolvorlauf beträchtliche Mengen von Schwefelkohlenstoff enthält und Berthelot und G. Schultz auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren bemerkt haben. Das von mir untersuchte Oel enthielt jedoch keinen Schwefel. Nach mehrmonatlichem Stehen war es zu einem Brei erstarrt. Beim Behandeln mit Petroleumaether liess sich noch eine beträchtliche Menge eines festen Körpers entfernen, welcher sich bei der Untersuchung als *Isodiphenylbenzol* erwies.

Um ungefähr ein Bild über die Natur des in Petroleumaether leicht löslichen Oels zu erhalten, habe ich dasselbe nach dem Entfernen des Lösungsmittels

im luftverdünnten Raume fractionirt unter constantem Druck von 45^{mm} und in fünf Antheilen aufgefangen. Es siedet von 245° ab bei allmählich steigendem Thermometer bis über 310°. Die Fraction

1) 245—250° wurde nach einiger Zeit fest und bestand grösstentheils aus Isodiphenylbenzol.
2) 250—260° bleibt ölig.
3) 260—300° beim Erkalten dickflüssig.
4) 300—310° bräunlich gefärbt, stark lichtbrechend, dickflüssig.
5) 310— wurde theilweise fest.

Diese öligen Substanzen erinnern sehr an diejenigen, welche Weber und Zinke[1] als Nebenproducte bei der Einwirkung von *Benzylchlorid* auf ein Gemenge von Toluol mit Zinkstaub erhielten.

Die von ihnen gewonnenen, als ein Gemisch von isomeren Dibenzyltoluolen

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\right\} C^6H^3CH^3$$

erkannten Producte, bildeten ebenfalls schwach aromatisch riechende, ölige, fluorescirende Flüssigkeiten, die selbst beim Abkühlen nicht fest wurden, bei 30—40^{mm} Druck zwischen 280—285° siedeten und in Alkohol, Aether und Chloroform löslich waren.

Es ist immerhin möglich, dass Körper von gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung auch in dem von mir untersuchten Rohmaterial enthalten waren, weil das als Ausgangsmaterial gewählte Benzol jedenfalls kleine Mengen von Toluol enthielt.

[1] Berl. Ber. VII, 1153.

Meine Untersuchung hat nun von Neuem gezeigt, dass bei Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren ausser Diphenyl und Benzerythren hauptsächlich Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol gebildet wird, und dass daneben in kleiner Menge ein bei 196° schmelzender Kohlenwasserstoff und ölige Producte entstehen. Das im Steinkohlentheer enthaltene bei 251° schmelzende Chrysen wird hierbei nicht gebildet.